

*English Equivalent US 2002/0099114***ELECTRICALLY CONDUCTIVE SILICONE RUBBER COMPOSITION**

Patent number: JP7150048
Publication date: 1995-06-13
Inventor: NAKAYOSHI KAZUMI; TAZAWA RIKAKO; MINE KATSUTOSHI
Applicant: DOW CORNING TORAY SILICONE
Classification:
- **international:** C08L83/07; C08K3/08; C08K9/06; C08L83/05; H01B1/22
- **european:**
Application number: JP19930311265 19931117
Priority number(s): JP19930274893 19931006; JP19930311265 19931117

Report a data error here

Abstract of JP7150048

PURPOSE: To obtain an electrically conductive silicone rubber composition, excellent in storage stability and hardly changing both the curability thereof with time and the volume resistivity of an electrically conductive silicone rubber prepared by curing the composition with time. **CONSTITUTION:** This electrically conductive silicone rubber composition comprises (A) 100 pts.wt. organopolysiloxane having at least two alkenyl groups in one molecule, (B) an organopolysiloxane having at least two hydrogen atoms bound to silicon atom in one molecule or (B') an organopolysiloxane having at least two hydrogen atoms bound to silicon atom and at least one alkoxy group bound to the silicon atom in one molecule [the component (B) or (B') is blended in an amount so as to provide 0.5-3 hydrogen atoms bound to the silicon atom in the component (B) or (B') based on one alkenyl group in the component (A)], (C) 50-2000 pts.wt. silver powder having the surface treated with an organosilicon compound and (D) a platinum-based catalyst (in an amount sufficient to cure this composition).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-150048

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/07	L R Q			
C 0 8 K 3/08				
9/06				
C 0 8 L 83/05	L R P			
H 0 1 B 1/22		Z		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平5-311265

(22) 出願日 平成5年(1993)11月17日

(31) 優先権主張番号 特願平5-274893

(32) 優先日 平5(1993)10月6日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号

(72) 発明者 中吉 和己

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 田澤 里加子

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社研究開発本部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性シリコーンゴム組成物

(57) 【要約】

【目的】 貯蔵安定性が優れ、硬化性の経時変化が小さく、かつ硬化して得られる導電性シリコーンゴムの体積抵抗率の経時変化が小さい導電性シリコーンゴム組成物を提供する。

【構成】 (A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン100重量部、(B) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンまたは(B') 一分子中に、少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子とケイ素原子結合アルコキシ基とを有するオルガノポリシロキサン{(B)成分または(B')成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B)成分または(B')成分のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となる量である。}、(C)有機ケイ素化合物により表面処理してなる銀粉末50~2000重量部および(D)白金系触媒(本組成物を硬化させるに十分な量である。)からなる導電性シリコーンゴム組成物。

【特許請求の範囲】

*ニル基を有するオル

【請求項1】 (A)一分子中に少なくとも2個のアルケ*

ガノポリシロキサン

100重量部、

(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリ

シロキサン{(B)成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B)成分

のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となる量である。}、

(C)有機ケイ素化合物により表面処理してなる銀粉末

50~2000重量部および

(D)白金系触媒〔本組成物を硬化させるに十分な量である。〕

からなる導電性シリコーンゴム組成物。

【請求項2】 (A)一分子中に少なくとも2個のアルケ※ ※ニル基を有するオル

ガノポリシロキサン

100重量部、

(B')一分子中に、少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子と少なくとも1個の

ケイ素原子結合アルコキシ基とを有するオルガノポリシロキサン{(B')成分の配

合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B')成分のケイ素原子結合水素原

子が0.5~3個となる量である。}、

(C)有機ケイ素化合物により表面処理してなる銀粉末

50~2000重量部および

(D)白金系触媒〔本組成物を硬化させるに十分な量である。〕

からなる導電性シリコーンゴム組成物。

【請求項3】 (C)成分が、有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液を潤滑剤として粉砕してなる銀粉末であることを特徴とする、請求項1または2記載の導電性シリコーンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は導電性シリコーンゴム組成物に関し、詳しくは、貯蔵安定性が優れ、硬化性の経時変化が小さく、かつ硬化して得られる導電性シリコーンゴムの体積抵抗率の経時変化が小さい導電性シリコーンゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 導電性シリコーンゴム組成物は、硬化して導電性に優れたシリコーンゴムを形成するため、耐熱性、耐屈曲性および導電性が要求される特殊な分野で利用されている。このような導電性シリコーンゴム組成物としては、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンと白金系触媒と銀粉末からなる導電性シリコーンゴム組成物（特開平3-170581号公報参照）が提案されている。通常、導電性のシリコーンゴムを形成するために使用する銀粉末は、硝酸銀水溶液をヒドラジン、ホルムアルデヒド、アスコルビン酸等の還元剤により還元して得られた還元銀粉末、硝酸銀水溶液を電気分解により陰極上に析出して得られた電解銀粉末、100℃以上に加熱溶融した熔融銀を水中または不活性ガス中に噴霧して得られたアトマイズ銀粉末に分けられ、また、これらの形状は、粒状、フレーク状、樹枝状、不定形状に分けられ、特に、高導電性シリコーンゴムを形成

することができることからフレーク状の銀粉末が好適に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特開平3-170581号で提案された導電性シリコーンゴム組成物において、銀粉末としてフレーク状の銀粉末を配合した場合、該組成物を貯蔵しておくと、該組成物から銀粉末が層分離してしまうという問題があり、さらに該組成物の硬化性が経時的に低下して、やがては該組成物が硬化しなくなるという問題があった。また、特開平3-170581号で提案された導電性シリコーンゴム組成物は、該組成物を硬化して得られる導電性シリコーンゴムの体積抵抗率の経時変化が大きく、導電部の継続的な電氣的接続には不適であるという問題があった。

【0004】 本発明者らは、銀粉末のシリコーンゴム組成物に対する親和性が低いことが問題であり、さらに銀粉末を粉砕してフレーク状の銀粉末を調製する際に用いた、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、アラキン酸、ベヘン酸等の飽和もしくは不飽和の高級脂肪酸；ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸；ステアリルアルコール等の高級脂肪族アルコール；高級脂肪族アルコールのエステル；ステアリルアミン等の高級脂肪族アミン；高級脂肪族アミドおよびポリエチレンワックスの一種もしくはこれらの二種以上の混合物からなる潤滑剤が銀粉末の表面ないしは内部に残存するため、導電性シリコーンゴム組成物の硬化性を経時的に低下させることを確認した。そこで、本発明者らは、これらの潤滑剤により調製されたフレーク状の銀粉末を有機溶剤により繰り返し洗浄を行

い、該銀粉末の表面に残存する潤滑剤を除去しようと試みたが、得られた銀粉末を配合しても、導電性シリコンゴム組成物の硬化性の経時変化を十分に抑制することができないことを確認した。

【０００５】また、本発明者らは、銀粉末を配合した導電性シリコンゴム組成物を硬化して得られる導電性シリコンゴムの体積抵抗率の経時変化は、シリコンゴムと導電部との密着性の低下やシリコンゴムと銀粉末との親和性の低下が一因であることを確認した。

【0006】本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意研究した結果、有機ケイ素化合物により表面処理してなる銀粉末を配合すれば、硬化性の経時変化が抑制*

*されることを見出し、さらにケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物を配合すれば、硬化して得られる導電性シリコンゴムの体積抵抗率の経時変化が抑制されることを見出し、本発明に到達した。

【０００７】すなわち、本発明の目的は、貯蔵安定性が優れ、硬化性の経時変化が小さく、かつ硬化して得られる導電性シリコンゴム体の体積抵抗率の経時変化が小さい導電性シリコンゴム組成物を提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段およびその作用】本発明は、

(A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン
100重量部、

(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン〔(B)成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B)成分のケイ素原子結合水素原子が0.5～3個となる量である。〕

(C)有機ケイ素化合物により表面処理してなる銀粉末

50~2000重量部および

(D)白金系触媒〔本組成物を硬化させるに十分な量である。〕

からなる導電性シリコーンゴム組成物、および

(A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン
100重量部、

(B')一分子中に、少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子と少なくとも1個のケイ素原子結合アルコキシ基とを有するオルガノポリシロキサン{(B')成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B')成分のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となる量である。}、

(C)有機ケイ素化合物により表面処理してなる銀粉末

50~2000重量部および

(D)白金系触媒〔本組成物を硬化させるに十分な量である。〕

からなる導電性シリコーンゴム組成物に関する。

【0009】はじめに、請求項1の導電性シリコンゴム組成物について詳細に説明する。

【0010】(A)成分のオルガノポリシロキサンは、本組成物の主剤であり、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する。(A)成分中のアルケニル基として具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が例示され、好ましくはビニル基である。(A)成分中のアルケニル基の結合位置は特に限定されず、例えば、分子鎖末端、分子鎖側鎖、分子鎖末端と分子鎖側鎖が挙げられる。また、(A)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子結合有機基は特に限定されず、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基等のハロ置換アルキル基等の一価炭化水素基が例示され、好ましくはメチル基、フェニル基である。また、(A)成分の分子構造は特に限定されず、具体的には、直

鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐状、網状が例示され、好ましくは直鎖状、一部分岐を有する直鎖状である。また、(A)成分の粘度は特に限定されず、例えば、25℃における粘度の値が50～500,000センチポイズの範囲であることが好ましく、さらに400～10,000センチポイズの範囲であることが好ましい。

【0011】このような(A)成分のオルガノポリシロキサンとして具体的には、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチル

チルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $RSiO_{3/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $R_2SiO_{2/2}$ 単位と $RSiO_{3/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $R_2SiO_{2/2}$ 単位と $RSiO_{3/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、およびこれらの二種以上の混合物が例示される。上記シリコーンレジンの単位式中、Rは置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、但し、上記単位式中の少なくとも1個のRはアルケニル基であることが必要である。上記シリコーンレジンの単位式中のRとして具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基等のハロ置換アルキル基が例示される。

【0012】(B)成分のオルガノポリシロキサンは、本組成物を硬化させるための架橋剤として作用し、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有する。(B)成分中のケイ素原子結合水素原子の結合位置は特に限定されず、例えば、分子鎖末端、分子鎖側鎖、分子鎖末端と分子鎖側鎖が挙げられる。また、(B)成分中のケイ素原子結合有機基は特に限定されず、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基等のハロ置換アルキル基等の一価炭化水素基が例示され、好ましくはメチル基、フェニル基である。また、(B)成分の分子構造は特に限定されず、具体的には、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐状、網状が例示され、好ましくは直鎖状、一部分岐を有する直鎖状である。また、(B)成分の粘度は特に限定されず、例えば、25℃における粘度の値が1~50, 000センチポイズの範囲であることが好ましく、さらに5~1, 000センチポイズの範囲であることが好ましい。

【0013】このような(B)成分のオルガノポリシロキサンとして具体的には、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・

メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体が例示される。

【0014】本組成物において、(B)成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B)成分のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となるような量である。これは、(B)成分の配合量が、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B)成分のケイ素原子結合水素原子が0.5個未満となるような量であると、得られた組成物が十分に硬化しなくなるためであり、また、これが3個をこえるような量であると、硬化して得られる導電性シリコーンゴムの耐熱性が著しく低下するようになるからである。

【0015】(C)成分の銀粉末は、本組成物を硬化して得られるシリコーンゴムに導電性を付与するための成分であり、その表面が有機ケイ素化合物により処理されたものである。このような(C)成分として具体的には、有機ケイ素化合物により表面処理してなる還元銀粉末、電解銀粉末、アトマイズ銀粉末である。(C)成分の銀粉末は純銀または銀合金からなり、銀合金としては、銀-銅合金、銀-パラジウム合金が代表的であり、その他亜鉛、錫、マグネシウム、ニッケル等の金属を微量含有する銀合金が挙げられるが、銀粉末に付着する不純物、特に、 NH_4^+ の含有率が10ppm以下であり、かつ SO_4^{2-} の含有率が5ppm以下であることが好ましい。また、(C)成分の粒径は特に限定されないが、好ましくは平均粒径が0.1~10 μm の範囲である。また、(C)成分の形状は特に限定されず、例えば、粒状、樹枝状、フレーク状、不定形状であり、またこれらの形状を有する銀粉末の混合物であってもよいが、高導電性のシリコーンゴムを形成するためにはフレーク状の銀粉末であることが好

ましい。

【0016】(C)成分の表面を処理する有機ケイ素化合物として具体的には、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン；分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体オリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルフェニルシロキサンオリゴマー、1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサン、1, 3, 5, 7, 8-ペンタメチルペンタシクロシロキサン等シロキサンオリゴマー；分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体等の低粘度からガム状までのジオルガノポリシロキサン； $R'_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $R'_3SiO_{3/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $R'_2SiO_{2/2}$ 単位と $R'_3SiO_{3/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $R'_2SiO_{2/2}$ 単位と $R'_3SiO_{3/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位からなるシリコーンレジン等のシリコーンレジンが例示され、これらの有機ケイ素化合物の単独もしくは2種以上組み合わせからなるものであってもよい。上記シリコーンレジンの単位式中、 R' は置換もしくは非置換の一価炭化水素基

であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラールキル基；3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基等の置換アルキル基が例示される。また、有機ケイ素化合物として、シリコーンレジンを用いる場合には、シリコーンレジン室温より高い温度で軟化する固体状のものが好ましく、その好ましい軟化点は50～150℃の範囲である。

【0017】(C)成分の銀粉末において、銀粉末表面には上記有機ケイ素化合物またはその縮重合物からなる被膜を形成してもよく、その場合の被膜の厚さは特に限定されず、薄膜であればあるほど、シリコーンゴム組成物に配合して得られるシリコーンゴムの導電性が優れている点で好ましいが、シリコーンゴム組成物との親和性が低下し、さらに、この銀粉末を付加反応硬化型シリコーンゴム組成物に配合した場合、該組成物の硬化性の経時変化が大きくなるので、目的により被膜の厚さを適宜選択する必要があるが、好ましくは0.1μm以下であることが好ましい。また、導電性に優れるシリコーンゴムを得るためには、銀粉末表面に付着する過剰の上記有機ケイ素化合物またはその縮重合物を有機溶剤で洗浄して取り除いたものであってもよい。

【0018】このような(C)成分の製造方法は特に限定されず、例えば、硝酸銀水溶液をヒドラジン、ホルムアルデヒド、アスコルビン酸等の還元剤により還元して粒状に調製した還元銀粉末、硝酸銀水溶液を電気分解により陰極上で樹枝状に析出した電解銀粉末、または100℃以上に加熱熔融した熔融銀を水中または不活性ガス中に噴霧することにより調製されたアトマイズ銀粉末等の銀粉末を用いて、さらに好ましくは該銀粉末に含まれる NH_4^+ の含有量が10ppm以下であり、かつ SO_4^{2-} の含有量が5ppm以下である銀粉末を用いて、上記有機ケイ素化合物自体に湿潤するか、または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液に湿潤することにより、該粉末の表面を有機ケイ素化合物により処理する方法が挙げられる。銀粉末を、有機ケイ素化合物自体に湿潤するか、または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液に湿潤する方法は特に限定されず、例えば、有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液を銀粉末に噴霧する方法、有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液に銀粉末を浸漬する方法、有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液を潤滑剤として、銀粉末を粉砕する方法が挙げられ、特に、導電性に優れたシリコーンゴムを形成するためのフレーク状の銀粉末を製造することができることから、有機ケイ素化合物または有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液を潤滑剤として、銀粉末を粉砕する方法が好ましい。この方法では、銀粉末の粉砕と共

に活性化されたフレーク状の銀粉末の表面に、上記有機ケイ素化合物が吸着して、フレーク状の銀粉末の凝集を防止し、銀粉末の鱗片化を促進する働きがあり、特に、銀粉末の表面処理剤として作用し、得られたフレーク状の銀粉末により良い結果をもたらすことができるので好ましい。銀粉末を粉砕する装置は特に限定されず、例えば、スタンプミル、ボールミル、振動ミル、ハンマーミル、圧延ローラ、乳鉢等の公知の装置が挙げられる。また、還元銀、アトマイズ銀、電解銀またはこれら2種以上の混合物からなる銀粉末を圧延する条件は特に限定されず、使用する銀粉末の粒径や形状により選択する必要がある。また、銀粉末を粉砕する際に発熱を伴うため、粉砕装置を冷却しながら行うことが好ましい。このようにして得られる銀粉末の形状はフレーク状であり、その粒径は特に限定されないが、好ましくは0.1~10 μ mの範囲である。

【0019】また、(C)成分を製造する際、上記有機ケイ素化合物の粘度が比較的高い場合や銀粉末表面に薄い有機ケイ素化合物の被膜を形成するために、有機ケイ素化合物の有機溶剤溶液を使用することが好ましい。使用することができる有機溶剤の種類は特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系有機溶剤；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族系有機溶剤；シクロヘキサン、シクロオクタン等の環状脂肪族系有機溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系有機溶剤；酢酸エチル、酢酸カルビトール等のエステル系有機溶剤が挙げられる。

【0020】また、(C)成分を製造する際、有機ケイ素化合物により銀粉末を表面処理する条件は特に限定されず、室温から100℃の温度範囲で、さらには50℃以上の温度で、24~150時間処理することが好ましい。このようにして有機ケイ素化合物により表面処理した銀粉末は、該銀粉末の乾燥を容易にし、さらに該銀粉末表面に付着する過剰の有機ケイ素化合物を取り除くため、前記有機溶剤で洗浄した後、室温~105℃の温度範囲で、24時間以上乾燥することが好ましい。

【0021】本組成物において、(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して、50~2000重量部の範囲であり、好ましくは300~600重量部の範囲である。これは、(C)成分の配合量が、(A)成分100重量部に対して50重量部未満であると、得られたシリコンゴムの導電性が著しく低下するためであり、また2000重量部をこえると、得られた組成物の流動性が著しく低下し、その組成物の取扱い作業が著しく困難となるためである。

【0022】(D)成分の白金系触媒は本組成物の硬化を促進するための触媒であり、一般に、ヒドロシリル化反

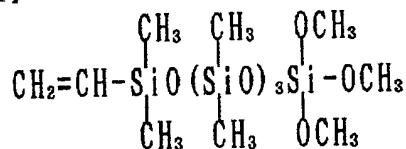
応用触媒として周知の化合物が使用できる。このような(C)成分として具体的には、白金黒、白金担持のアルミナ粉末、白金担持のシリカ粉末、白金担持のカーボン粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィンとの錯体、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体が例示され、さらにはこれら例示の白金系触媒をメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、シリコン樹脂等の熱可塑性有機樹脂中に分散した微粒子状の白金系触媒が例示される。

【0023】本組成物において、(D)成分の配合量は特に限定されず、本発明の組成物を硬化させるに十分な量あればよく、例えば、(A)成分と(B)成分の合計量に対して、(D)成分中の白金金属として1~100ppmとなる量であることが好ましい。

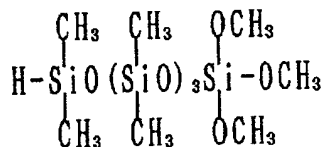
【0024】本組成物は、上記(A)成分~(D)成分を均一に配合することにより得られるが、得られた導電性シリコンゴムの接触抵抗や体積抵抗率の経時変化を抑制するための任意の成分として、(E)成分のケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物を配合することが好ましい。(E)成分の有機ケイ素化合物として具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシランが例示され、さらに接着性に優れた導電性シリコンゴム組成物を調製することができることから、下式で表される有機ケイ素化合物が例示される。

【0025】

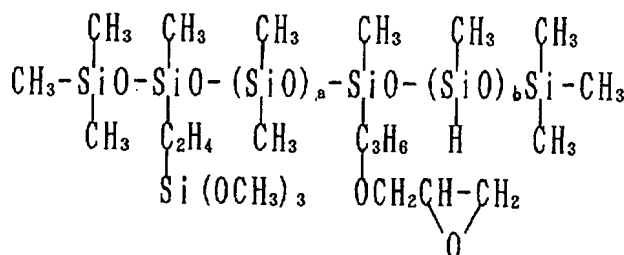
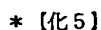
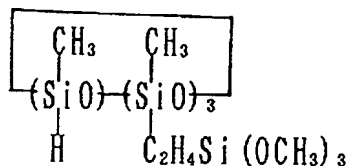
【化1】



【化2】



【化3】



【００２６】本組成物において、(E)成分の配合は任意であり、好ましくは(A)成分１００重量部に対して２０重量部以下であり、さらに好ましくは０．５～８重量部の範囲である。これは、(E)成分を配合しない場合には、得られるシリコーンゴムが接着性を有しないためであり、またこのシリコーンゴムの接触抵抗や体積抵抗率の経時変化を招来する可能性があるためであり、また(E)成分の配合量が(A)成分１００重量部に対して２０重量部をこえると、得られた組成物の貯蔵安定性が低下し、さらに得られたシリコーンゴムの硬度が経時的に高くなるからである。

30

として無機質充填剤を配合することができる。本組成物に配合することができる無機質充填剤としては、例えば、ヒュームドシリカ、結晶性シリカ、焼成シリカ、湿式シリカ、フュームド酸化チタン、カーボンブラックおよび無機質充填剤をオルガノアルコキシシラン、オルガノクロシラン、オルガノジシラザン等の有機ケイ素化合物により表面処理した無機質充填剤が挙げられる。これらの無機質充填剤の配合量は、(A)成分100重量部に対して50重量部以下であることが好ましい。

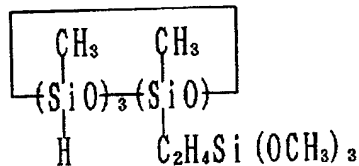
【0028】続いて、請求項2の導電性シリコンゴム組成物について説明する。

【0029】(A)成分のオルガノポリシロキサンは、本発明の主剤であり、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有することが必要である。このような(A)成分としては前記同様のオルガノポリシロキサンが例示される。

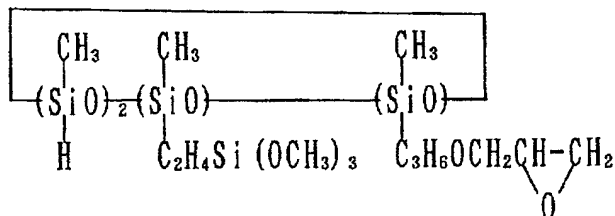
【0030】(B')成分のオルガノポリシロキサンは、本組成物を硬化させるための架橋剤および接着付与剤として作用し、一分子中に、少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子と少なくとも1個のケイ素原子結合アルコキシ基とを有することが必要である。(B')成分中のケイ素原子結合水素原子の結合位置は特に限定されず、例えば、分子鎖末端、分子鎖側鎖、分子鎖末端と分子鎖側鎖が挙げられる、また(B')成分中のケイ素原子結合アルコキシ基の結合位置は特に限定されず、例えば、分子鎖末端、分子鎖側鎖、分子鎖末端と分子鎖側鎖が挙げられる。また、(B')成分中のケイ素原子結合アルコキシ基以外の有機基としては具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のア

* ٧١٠

【化6】



【化7】


$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \\ | & | & | & & | & | & \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-(\text{SiO})_a-(\text{SiO})_c-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ | & | & | & & | & | & \\ \text{CH}_3 & \text{C}_2\text{H}_4 & \text{CH}_3 & & \text{H} & \text{CH}_3 & \\ & | & & & & & \\ & \text{Si}(\text{OCH}_2)_3 & & & & & \end{array}$$
$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ | & | & | & | & | & | & | \\ \text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-(\text{Si}-\text{O})_p-\text{Si}-\text{O}-(\text{Si}-\text{O})_c-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ | & | & | & | & | & | & | \\ \text{CH}_3 & \text{C}_2\text{H}_4 & \text{CH}_3 & \text{C}_3\text{H}_6 & \text{H} & \text{CH}_3 & \\ & | & & & & & \\ & \text{Si}(\text{OCH}_3)_3 & & & \text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 & & \\ & & & & | & & \\ & & & & \text{O} & & \end{array}$$

子を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、環状メチルハイドロジェンシロキサン、環状ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体が例示される。また、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも4個有するオルガノポリシロキサンとしては、上記同様のオルガノポリシロキ

【0032】このような(B')成分のオルガノポリシロキサンを調製する方法は特に限定されず、例えば、白金系触媒の存在下、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサンにアルケニル基含有アルコキシシランを部分付加反応する方法、白金系触媒の存在下、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも4個有するオルガノポリシロキサンにアルケニルトリアルコキシシランおよびアルケニル基含有エポキシ化合物を部分付加反応する方法が挙げられる。白金系触媒として具体的には、前記(D)成分と同様の触媒が例示される。また、一分子中にケイ素原子結合水素原子

サンが例示される。また、アルケニル基含有アルコキシシランとして具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ブテニルトリメトキシシランが例示される。また、アルケニル基含有エポキシ化合物としては、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルエテン、3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロペン、4-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブテンが例示される。(B')成分を調製する方法においては、アルケニル基含有アルコキシシランおよびアルケニル基含有エポキシ化合物の配合量は、上記原料のオルガノポリシロキサンのケイ素原子結合水素原子に対して、アルケニル基含有アルコキシシランおよびアルケニル基含有エポキシ化合物のアルケニル基を不足当量反応させることが必要である。

【0033】本組成物において、(B')成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B')成分のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となるような量であることが必要である。これは、(B')成分の配合量が、(A)成分アルケニル基1個に対して(B')成分のケイ素原子結合水素原子が0.5個未満となるような量であると、得られた組成物が十分に硬化しなくなるためであり、また、これが3個をこえるような量であると、硬化して得られる導電性シリコーンゴムの耐熱性が著しく低下するようになるからである。

【0034】(C)成分の銀粉末は、本組成物を硬化して得られるシリコーンゴムに導電性を付与するための成分であり、その表面が有機ケイ素化合物により処理されたものである。このような(C)成分として具体的には、前記同様の銀粉末が例示される。また、このような(C)成分の銀粉末を調製する方法としては、前記同様の方法が例示される。

【0035】本組成物において、(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して、50~2000重量部の範囲であることが必要であり、300~600重量部の範囲であることが好ましい。これは、(C)成分の配合量が、(A)成分100重量部に対して50重量部未満であると、得られたシリコーンゴムの導電性が著しく低下するためであり、またこれが2000重量部をこえると、得られた組成物の流動性が著しく低下し、その組成物の取扱作業性が著しく困難となるためである。

【0036】(D)成分の白金系触媒は本組成物の硬化を促進するための触媒であり、前記同様の触媒が例示される。また、本組成物において、(D)成分の配合量は特に限定されず、本発明の組成物を硬化させるに十分な量であればよく、例えば、(A)成分と(B')成分の合計量に對

して、(D)成分中の白金金属として1~100ppmとなる量であることが好ましい。

【0037】本組成物は、上記(A)~(D)成分を均一に配合することにより得られるが、得られた導電性シリコーンゴムの接着性をさらに向上するための任意の成分として、(E')成分の、一分子中に、ケイ素原子結合水素原子を有しないかまたは1個有し、かつケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物を配合することが好ましい。(E')成分の有機ケイ素化合物として具体的には、前記(E)成分で例示した有機ケイ素化合物の内、ケイ素原子結合水素原子を有しない有機ケイ素化合物またはケイ素原子結合水素原子を1個有する有機ケイ素化合物が例示される。本組成物において、(E')成分の配合は任意であり、(E')成分の配合量は(A)成分100重量部に対して20重量部以下であり、好ましくは0.5~8重量部の範囲である。

【0038】また、本組成物において、導電性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性を向上させ、取扱作業性を向上させるための任意の成分として前記例示の硬化抑制剤を配合することができる。この硬化抑制剤の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.001~5重量部の範囲であることが好ましい。また、本発明の導電性シリコーンゴム組成物には、硬化して得られる導電性シリコーンゴムに適当な硬度と強度を付与するための任意の成分として無機質充填剤を配合することができる。本組成物に配合することができる無機質充填剤としては前記同様の無機質充填剤が例示される。この無機質充填剤の配合量は、(A)成分100重量部に対して50重量部以下であることが好ましい。

【0039】このような本発明の導電性シリコーンゴム組成物は、硬化して得られる導電性シリコーンゴムの体積抵抗率が $10\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であり、さらに好ましくは $1\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であるので、導電性接着剤、導電性ダイボンディング剤、放熱性ダイボンディング剤、電磁波シールド剤等に使用することができる。

【0040】

【実施例】本発明の導電性シリコーンゴム組成物を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中、粘度の値は25℃において測定した値である。また、導電性シリコーンゴム組成物の諸特性は次のようにして測定した。

【0041】○導電性シリコーンゴム組成物の外観
導電性シリコーンゴム組成物を調製後、該組成物を透明ガラス瓶で冷蔵保管して、調製直後(初期)、1ヶ月後、3ヶ月後、6ヶ月後の該組成物の外観を観察した。

○導電性シリコーンゴム組成物の硬化性

導電性シリコーンゴム組成物を調製後、該組成物を冷蔵保管して、調製直後(初期)、1ヶ月後、3ヶ月後、6ヶ月後の該組成物を150℃で30分間加熱して得られたシリコーンゴムの硬度をJIS K 6301に記載されたJIS A硬度計により測定して評価した。

○シリコーンゴムの接触抵抗

導電性シリコーンゴム組成物を回路基板上に塗布した後、これを150℃で30分加熱してシリコーンゴムを得た。このシリコーンゴムの接触抵抗を四探針法により測定した(初期)。また、このシリコーンゴムで被覆した回路基板を150℃のオープン中で100時間、500時間および1000時間放置した後、このシリコーンゴムの接触抵抗を上記と同様にして測定した。

○シリコーンゴムの体積抵抗率

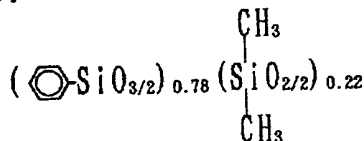
導電性シリコーンゴム組成物を150℃で30分間加熱して、厚さ1mm以上の導電性シリコーンゴムシートを得た。このシリコーンゴムシートの体積抵抗率を体積抵抗率測定装置[有限会社共和理研製、K-705RL]により測定した(初期)。また、このシリコーンゴムの体積抵抗率の経時変化を測定するため、このシリコーンゴムシートを150℃のオープン中で100時間、500時間および1000時間放置した後、このシリコーンゴムシートの体積抵抗率を上記と同様にして測定した。

○シリコーンゴムの接着性

導電性シリコーンゴム組成物の接着性をタブ接着試験方法に従って測定した。導電性シリコーンゴム組成物をアルミニウム板上で、150℃で30分間加熱して、ビード状(幅2.0mm×長さ2.0mm×厚さ5mm)のシリコーンゴムを形成した。このビード状シリコーンゴムを引張り、これをアルミニウム板から引き剥して、その剥離面を観察した。シリコーンゴムで凝集破断した場合をCFとし、完全に界面剥離した場合をAFとして、また、一部界面剥離であった場合を一部AFとし、またアルミニウム板に薄くシリコーンゴムが付着している場合をTCFとして評価した。

【0042】[実施例1] 20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに4.6%水酸化ナトリウム水溶液を加えて粒状の酸化銀を沈澱させた。この粒状の酸化銀をホルマリンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が1μmである粒状の還元銀粉末を調製した。次いで、この還元銀粉末を、軟化点が90℃であり、平均単位式:

【化10】



で表されるメチルフェニルシリコーンレジンに酢酸カルビトール溶液に浸漬した。次いで、上記メチルフェニルシリコーンレジンにより表面処理してなる銀粉末を濾紙により回収した後、これを室温で乾燥して、平均粒径が1μmである粒状の銀粉末を調製した。

【0043】上記メチルフェニルシリコーンレジンによ

り表面処理してなる銀粉末600重量部、粘度2000センチポイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基含有量=0.2重量%)100重量部、粘度30センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子含有量=1.5重量%)1重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体(本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。)、フェニルブチノール(本組成物において、300ppmとなる量である。)を均一に混合して、本発明の導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の外観、該組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

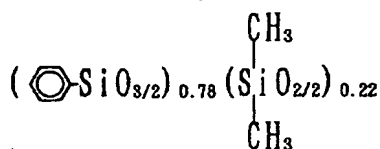
【0044】[比較例1] 20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに4.6%水酸化ナトリウム水溶液を加えて粒状の酸化銀を沈澱させた。この粒状の酸化銀をホルマリンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が1μmである粒状の銀粉末を調製した。

【0045】この銀粉末600重量部、粘度2000センチポイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基含有量=0.2重量%)100重量部、粘度30センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子含有量=1.5重量%)1重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体(本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。)、フェニルブチノール(本組成物において、300ppmとなる量である。)を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の外観、該組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表2に記載した。

【0046】[実施例2] 20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに4.6%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、粒状の酸化銀を沈澱させた。この粒状の酸化銀をホルマリンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が1μmである粒状の還元銀粉末を調製した。次いで、軟化点が90℃であり、平均単位式:

【化11】

19



で表されるメチルフェニルシリコーンレジンの酢酸カルビトール溶液を潤滑剤として、この還元銀粉末をボールミル中で粉砕した後、上記メチルフェニルシリコーンレジ

ンにより表面処理してなる銀粉末をキシレンにより洗
10 浄して、平均粒径が8 μm であるフレーク状の銀粉末を調製した。
【0047】このフレーク状の銀粉末400重量部、粘度2000センチボイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量=0.2重量%）100重量部、粘度30センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量=1.5重量%）1重量部、3-グリシドキシプロ
20 ビルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300ppmとなる量である。）を均一に混合して、本発明の導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の外観、該組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0048】【比較例2】20gの硝酸銀を40ミリリ
30 ットルの水に溶解し、次いで、これに46%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、粒状の酸化銀を沈澱させた。この粒状の酸化銀をホルマリンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が1 μm である粒状の還元銀粉末を調製した。次いで、ステアリン酸の酢酸カルビトール溶液を潤滑剤として、この還元銀粉末をボールミル中で粉砕した後、ステアリン酸により表面処理してなる銀粉末をメタノールにより洗浄して、平均粒径が8 μm であるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0049】このフレーク状の銀粉末400重量部、粘度2000センチボイズの分子鎖両末端ジメチルビニル
40 シロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量0.2重量%）100重量部、粘度30センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量=1.5重量%）1重量部、3-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300ppmとなる量である。）を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製し

20

た。この導電性シリコーンゴム組成物の外観、該組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表2に記載した。

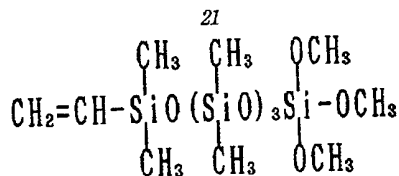
【0050】【実施例3】水アトマイズ法で得られた粒状のアトマイズ銀粉末を、粘度100センチボイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンのキシレン溶液を潤滑剤として、ボールミル
10 中で粉砕した後、上記ジメチルポリシロキサンにより表面処理してなる銀粉末をキシレンにより洗浄して、平均粒径が10 μm であるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0051】このフレーク状の銀粉末960重量部、粘度2000センチボイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量=0.2重量%）100重量部、粘度30センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量=1.5重量%）1重量部、3-グリシドキシプロ
20 ビルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300ppmとなる量である。）を均一に混合して、本発明の導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の外観、該組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0052】【実施例4】20gの硝酸銀を40ミリリ
30 ットルの水に溶解し、次いで、これに46%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、粒状の酸化銀を沈澱させた。この粒状の酸化銀をホルマリンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が3 μm である粒状の還元銀粉末を調製した。次いで、粘度100センチボイズである分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの酢酸カルビトール溶液を潤滑剤として、この還元銀粉末をボールミル中で粉砕した後、上記ジメチルポリシロキサンにより表面処理してなる銀粉末を酢酸カルビトールにより洗浄して、平均粒径が4 μm であるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0053】このフレーク状の銀粉末450重量部、粘度8000センチボイズの、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンと（ CH_3 ）₂SiO_{1/2}単位と（ $\text{CH}_2=\text{CH}$ ）（ CH_3 ）₂SiO_{1/2}単位とSiO_{4/2}単位からなるシリコーンレジンの混合物（ビニル基含有量=0.8重量%）100重量部、粘度30センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量=1.5重量%）5重量部、
式：

【化12】



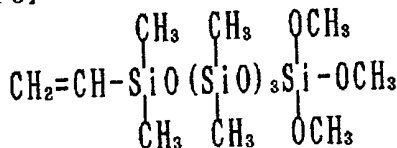
で表される有機ケイ素化合物10重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300ppmとなる量である。）を均一に混合して、本発明の導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の外観、該組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0054】【比較例3】20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに4.6%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、粒状の酸化銀を沈澱させた。この粒状の酸化銀をホルマリンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が3μmである粒状の還元銀粉末を調製した。次いで、ステアリン酸を潤滑剤として、この還元銀粉末をボールミル中で粉砕した後、ステアリン酸により表面処理してなる銀粉末をキシレンにより洗浄して、平均粒径が4μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0055】このフレーク状の銀粉末450重量部、粘度8000センチポイズの、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンと $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{1/2}$ 単位からなるシリコーンレジンとの混合物（ビニル基含有量=0.8重量%）100重量部、粘度30センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量=1.5重量%）5重量部、

式：

【化13】



で表される有機ケイ素化合物10重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300ppmとなる量である。）を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の外観、該組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコー

ンゴムの接触抵抗および体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表2に記載した。

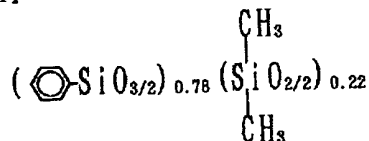
【0056】【実施例5】20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに4.6%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、粒状の酸化銀を沈澱させた。この粒状の酸化銀をホルマリンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が1μmである粒状の還元銀粉末を調製した。次いで、ビニルトリメトキシシランのメタノール溶液を潤滑剤として、この還元銀粉末をボールミル中で粉砕した後、ビニルトリメトキシシランにより表面処理してなる銀粉末をメタノールにより洗浄して、平均粒径が2μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0057】このフレーク状の銀粉末400重量部、粘度2000センチポイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量=0.2重量%）100重量部、粘度30センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量=1.5重量%）1重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300ppmとなる量である。）を均一に混合して、本発明の導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の外観、該組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0058】【実施例6】軟化点が90℃であり、平均

単位式：

【化14】



で表されるメチルフェニルシリコーンレジンの酢酸カルビトール溶液を潤滑剤として、平均粒径が10μmである樹枝状の電解銀粉末をボールミル中で粉砕した後、上記メチルフェニルシリコーンレジンにより表面処理してなる銀粉末をキシレンにより洗浄して、平均粒径が12μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0059】上記メチルフェニルシリコーンレジンにより表面処理してなる銀粉末400重量部、粘度2000センチポイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量=0.2重量%）100重量部、粘度30センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェン

ポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量＝1.5重量％）1重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300ppmとなる量である。）を均一に混合して、本発明の導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の外観、該組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0060】【実施例7】平均粒径が4μmであるフレーク状の還元銀粉末100gをフラスコに投入後、これにヘプタン170g、テトラブチルチタネート0.5gおよびトリメチルエトキシシラン5gを投入して、室温で4時間攪拌した後、銀粉末を濾過した。次いで、トリメチルエトキシシランにより表面処理してなる銀粉末をメタノールにより洗浄した後、35℃で4時間かけて乾燥して、平均粒径が4μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。

【0061】上記トリメチルエトキシシランにより表面処理してなる銀粉末400重量部、粘度2000センチポイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量＝0.2重量％）100重量部、粘度30センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量＝1.5重量％）1重量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン7重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300ppmとなる量である。）を均一に混合して、本発明の導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の外観、該組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0062】【実施例8】粘度100センチポイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ封鎖ジメチルポリシロキサンの酢酸カルビトール溶液を潤滑剤として、硝酸銀から還元して調製した平均粒径1μm以下の還元銀をボールミルにて粉碎した。粉碎後、銀粉末をキシレンにより洗浄して、銀粉末表面に付着した過剰のジメチルポリシロキサンを除去して、平均粒径4μmのフレーク状の銀粉末を調製した。

【0063】このフレーク状の銀粉末400重量部、粘度2000センチポイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有

量＝0.2重量％）100重量部、粘度30センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量＝1.5重量％）1重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300ppmとなる量である。）を均一に混合して、本発明の導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の外観、該組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

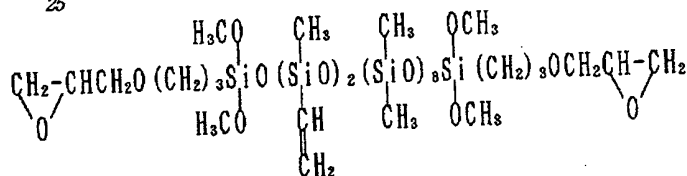
【0064】【比較例4】ステアリン酸を潤滑剤として、硝酸銀からヒドラジンにより還元して調製した平均粒径3μm以下の還元銀をボールミルにて粉碎した。粉碎後、銀粉末をキシレンにより洗浄して、銀粉末表面に付着した過剰のステアリン酸を除去して、平均粒径4μmのフレーク状の銀粉末を調製した。

【0065】このフレーク状の銀粉末400重量部、粘度2000センチポイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量＝0.2重量％）100重量部、粘度30センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量＝1.5重量％）1重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300ppmとなる量である。）を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の外観、該組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表2に記載した。

【0066】【実施例9】ビニルトリメトキシシランを潤滑剤として、硝酸銀から還元して調製した平均粒径1μm以下の還元銀をボールミルにて粉碎した。粉碎後、銀粉末をキシレンにより洗浄して、銀粉末表面に付着した過剰のビニルトリメトキシシランを除去して、平均粒径2μmのフレーク状の銀粉末を調製した。

【0067】このフレーク状の銀粉末480重量部、粘度2000センチポイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量＝0.2重量％）100重量部、粘度30センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量＝1.5重量％）3重量部、式：

【化15】



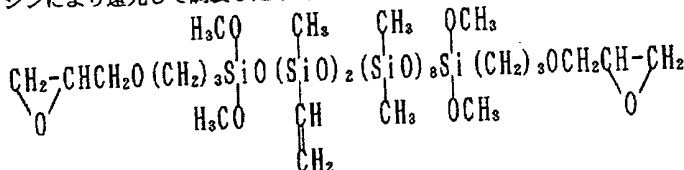
で表される有機ケイ素化合物14重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が10ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、400ppmとなる量である。）を均一に混合して、本発明の導電性シリコンゴム組成物を調製した。この導電性シリコンゴム組成物の外観、該組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコンゴムの接触抵抗および体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0068】【比較例5】ステアリン酸を潤滑剤として、硝酸銀からヒドラジンにより還元して調製した平均*

*粒径3μm以下の還元銀をボールミルにて粉碎した。粉碎後、銀粉末をキシレンにより洗浄して、銀粉末表面に付着した過剰のステアリン酸を除去して、平均粒径4μmのフレーク状の銀粉末を調製した。

【0069】このフレーク状の銀粉末480重量部、粘度2000センチボイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量=0.2重量%）100重量部、粘度30センチボイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量=1.5重量%）3重量部、式：

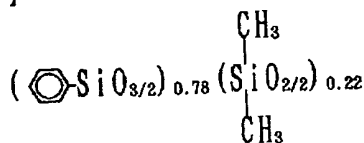
【化16】



で表される有機ケイ素化合物14重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が10ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、400ppmとなる量である。）を均一に混合して導電性シリコンゴム組成物を調製した。この導電性シリコンゴム組成物の外観、該組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコンゴムの接触抵抗および体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表2に記載した。

【0070】【実施例10】軟化点90℃の平均単位式：

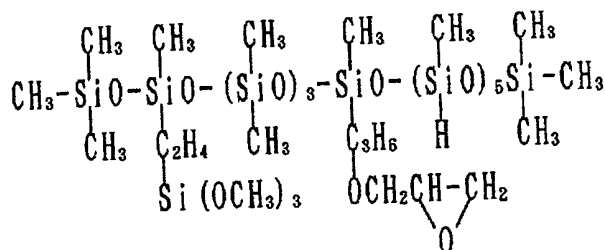
【化17】



で表されるフェニル基含有シリコンレジンの酢酸カルビトール溶液を潤滑剤として、硝酸銀からヒドラジンにより還元して調製した平均粒径2μm以下の還元銀25重量%と平均粒径2μm以下のアトマイズ銀粉末75重量%の混合物をボールミルにて粉碎した。粉碎後、銀粉末をキシレンにより洗浄して、銀粉末表面に付着した過剰のシリコンレジンを除去して、平均粒径3μmのフレーク状の銀粉末を調製した。

【0071】このフレーク状の銀粉末450重量部、粘度8000センチボイズの、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンと $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位からなるシリコンレジンの混合物（ビニル基含有量=0.8重量%）100重量部、式：

【化18】



で表されるオルガノポリシロキサン7重量部、疎水性ヒュームドシリカ10重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体を軟化点80~90℃の熱可塑性シリコーン樹脂中に分散して微粒子化した触媒（本組成物において、触媒中の白金金属が10ppmとなる量である。）を均一に混合して、本発明の導電性シリコーンゴム組成物*

*を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の外観、該組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの接触抵抗および体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0072】

【表1】

	本 発 明									
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
処理前の銀粉末	還元銀	還元銀	70%Zn銀	還元銀	還元銀	電解銀	還元銀	還元銀	還元銀	還元銀
表面処理剤	メチルエーテル シリコン	メチルエーテル シリコン	ジメチルシリ コン	ジメチルシリ コン	ビニルシリ コン	メチルエーテル シリコン	トリメチルシリ コン	ジメチルシリ コン	ビニルシリ コン	メチルエーテル シリコン
表面処理後の銀粉末 平均粒径 (μm)	1 粒状	8 フレーク状	10 フレーク状	4 フレーク状	4 フレーク状	12 フレーク状	4 フレーク状	4 フレーク状	2 フレーク状	3 フレーク状
シリコーンゴム組成物の外観	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一
初期	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一
1ヶ月後	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一
3ヶ月後	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一
6ヶ月後	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一
シリコーンゴムの硬度 (JIS A)	60	55	80	55	65	65	57	55	65	60
初期	60	55	80	55	65	65	57	55	65	60
1ヶ月貯蔵後	58	55	80	55	65	64	57	55	65	60
3ヶ月貯蔵後	58	54	80	54	64	63	56	54	65	60
6ヶ月貯蔵後										
シリコーンゴムの接触抵抗(Ω)	0.8	0.4	1.0	0.2	0.2	0.5	0.5	0.8	0.2	0.8
初期	0.9	0.4	1.0	0.3	0.5	0.6	0.5	測定不能	0.2	0.8
100時間後	0.9	0.5	1.0	0.5	0.6	0.6	0.5	測定不能	0.3	0.9
500時間後	1.0	0.7	1.0	0.5	0.9	0.7	0.5	測定不能	0.3	0.8
1000時間後										
シリコーンゴムの体積抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	6×10^{-1}	4×10^{-4}	4×10^{-2}	4×10^{-4}	2×10^{-4}	1×10^{-3}	6×10^{-4}	4×10^{-4}	2×10^{-4}	2×10^{-4}
初期	6×10^{-1}	4×10^{-4}	4×10^{-2}	4×10^{-4}	2×10^{-4}	1×10^{-3}	6×10^{-4}	4×10^{-4}	2×10^{-4}	2×10^{-4}
100時間後	6×10^{-1}	4×10^{-4}	5×10^{-2}	5×10^{-4}	4×10^{-4}	1×10^{-3}	7×10^{-4}	4×10^{-4}	4×10^{-4}	3×10^{-4}
500時間後	7×10^{-1}	4×10^{-4}	5×10^{-2}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	1×10^{-3}	8×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	3×10^{-4}
1000時間後										
シリコーンゴムの接着性	一部AF	一部AF	TCF	CF	一部AF	一部AF	一部AF	AF	CF	CF

【0073】

【表2】

	比較例				
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
処理前の銀粉末	還元銀	還元銀	還元銀	還元銀	還元銀
表面処理剤	なし	アミノ酸	アミノ酸	アミノ酸	アミノ酸
表面処理後の銀粉末 平均粒径 (μm) 形状	1 粒状	8 フレーク状	4 フレーク状	4 フレーク状	4 フレーク状
シリコンゴム組成物の外観 初期 1ヶ月後 3ヶ月後 6ヶ月後	均一 層分離 層分離 層分離	均一 層分離 層分離 層分離	均一 層分離 層分離 層分離	均一 層分離 層分離 層分離	均一 層分離 層分離 層分離
シリコンゴムの硬度 (JIS A) 初期 1ヶ月後 3ヶ月後 6ヶ月後	55 50 20 未硬化	55 40 未硬化 未硬化	52 40 未硬化 未硬化	52 40 未硬化 未硬化	65 60 40 未硬化
シリコンゴムの接触抵抗(Ω) 初期 100時間後 500時間後 1000時間後	2.0 5.0 10.0 15.0	0.6 1.0 12.0 20.0	0.4 2.0 12.0 18.0	0.4 測定不能 測定不能 測定不能	0.4 1.0 11.2 22.0
シリコンゴムの体積抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$) 初期 100時間後 500時間後 1000時間後	4×10^{-2} 4×10^{-2} 10×10^{-2} 20×10^{-2}	6×10^{-4} 10×10^{-4} 15×10^{-4} 20×10^{-4}	8×10^{-3} 15×10^{-3} 50×10^{-2} 80×10^{-1}	8×10^{-3} 20×10^{-3} 0.5 5.0	8×10^{-4} 9×10^{-4} 10×10^{-4} 12×10^{-4}
シリコンゴムの接着性	一部AF	一部AF	一部AF	AF	CF

【0074】

【発明の効果】本発明の導電性シリコンゴム組成物は、(C)成分として有機ケイ素化合物により表面処理した銀粉末を配合しているため、該組成物の貯蔵安定

性が優れ、硬化性の経時変化が小さく、さらに硬化して得られる導電性シリコンゴムの体積抵抗率の経時変化が小さいという特徴を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 峰 勝利

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング・シリコン株式会社研究開発
本部内